

JP2000038581A

2000-2-8

**Bibliographic Fields**

**Document Identity**

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報(A)

(11)【公開番号】

特開2000-38581(P2000-38581A)

(43)【公開日】

平成12年2月8日(2000. 2. 8)

**Public Availability**

(43)【公開日】

平成12年2月8日(2000. 2. 8)

**Technical**

(54)【発明の名称】

エッチングガス

(51)【国際特許分類第7版】

C09K 13/08

13/00

H01L 21/3065

【FI】

C09K 13/08

13/00

H01L 21/302 F

【請求項の数】

2

【出願形態】

OL

【全頁数】

4

【テーマコード(参考)】

5F004

【Fターム(参考)】

5F004 AA02 CA04 DA00 DA22 DA23 DA24  
DA25 DA26 DA29 DB03 DB13

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication 2000 - 38581 (P2000 -  
38581A )

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

2000 February 8 days (2000.2 . 8)

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

2000 February 8 days (2000.2 . 8)

(54) [Title of Invention]

**ETCHING GAS**

(51) [International Patent Classification, 7th Edition]

C09K 13/08

13/00

H01L 21/3065

[FI]

C09K 13/08

13/00

H01L 21/302 F

[Number of Claims]

2

[Form of Application]

OL

[Number of Pages in Document]

4

[Theme Code (For Reference)]

5 F004

[F Term (For Reference)]

5 F004 AA02 CA04 DA00 DA22 DA23 DA24 DA25 DA26  
DA29 DB03 DB13

**Filing**

【審査請求】

[Request for Examination]

未請求

Unrequested

(21)【出願番号】

(21) [Application Number]

特願平10-206707

Japan Patent Application Hei 10 - 206707

(22)【出願日】

(22) [Application Date]

平成10年7月22日(1998. 7. 22)

1998 July 22 days (1998.7 . 22)

**Parties**

**Applicants**

(71)【出願人】

(71) [Applicant]

【識別番号】

[Identification Number]

000002200

000002200

【氏名又は名称】

[Name]

セントラル硝子株式会社

**CENTRAL GLASS CO. LTD. (DB 69-054-4317)**

【住所又は居所】

[Address]

山口県宇部市大字沖宇部5253番地

Yamaguchi Prefecture Ube City Oaza Okiube 525 No. 3

**Inventors**

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

毛利 勇

Mohri Isamu

【住所又は居所】

[Address]

埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラル硝子株式会社化学研究所内

Inside of Saitama Prefecture Kawagoe City Imafuku Nakadai  
280 5 Central Glass Co. Ltd. Chemical Research Laboratory  
(DB 70-627-7688 )

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

大橋 満也

Ohashi Mitsuya

【住所又は居所】

[Address]

埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラル硝子株式会社化学研究所内

Inside of Saitama Prefecture Kawagoe City Imafuku Nakadai  
280 5 Central Glass Co. Ltd. Chemical Research Laboratory  
(DB 70-627-7688 )

**Agents**

(74)【代理人】

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

【識別番号】

[Identification Number]

100108671

100108671

【弁理士】

[Patent Attorney]

## 【氏名又は名称】

西 義之

## Abstract

## (57)【要約】

## 【課題】

LSI、TFT などの半導体デバイスの製造用途に適したエッチングガスを提供する。

## 【解決手段】

基板の上に堆積した膜の所定の部分を除去するための、 $\text{CF}_3\text{OOCF}_3$  からなるガスを含有したエッチングガスで、さらに、 $\text{CF}_3\text{OOCF}_3$  からなるガスと水素または水素含有化合物ガスとを含有したエッチングガス。

## Claims

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

基板の上に堆積した膜の所定の部分を除去するための、 $\text{CF}_3\text{OOCF}_3$  からなるガスを含有したエッチングガス。

## 【請求項 2】

基板の上に堆積した膜の所定の部分を除去するための、 $\text{CF}_3\text{OOCF}_3$  からなるガスと水素または水素含有化合物ガスとを含有したエッチングガス。

## Specification

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、LSI、TFT などの半導体デバイスの製造用途に適したエッチングガスに関する。

## 【0002】

## 【従来の技術および発明が解決しようとする課題】

半導体工業を中心とした薄膜デバイス製造プロセス、光デバイス製造プロセスや超鋼材料製造プロセスでは、CVD 法、スパッタリング法、ソルゲル法、蒸着法を用いて種々の薄膜、厚膜、粉体、ウイスカが製造されている。

## [Name]

West Yoshino

## (57) [Abstract]

## [Problems to be Solved by the Invention]

etching gas which is suited for LSI、TFT or other manufacturing of semiconductor devices application is offered.

## [Means to Solve the Problems]

With etching gas which contains gas which consists, of  $\text{CF}_3\text{OOCF}_3$  in order to remove predetermined portion of film which is accumulated on the substrate, furthermore, etching gas, which contains gas and hydrogen or hydrogen-containing compound gas which consist of  $\text{CF}_3\text{OOCF}_3$

## [Claim(s)]

## [Claim 1]

etching gas, which contains gas which consists, of  $\text{CF}_3\text{OOCF}_3$  in order to remove predetermined portion of film which is accumulated on the substrate

## [Claim 2]

etching gas, which contains gas and hydrogen or hydrogen-containing compound gas which consist, of  $\text{CF}_3\text{OOCF}_3$  in order to remove predetermined portion of film which is accumulated on substrate

## [Description of the Invention]

## [0001]

## [Technological Field of Invention]

this invention regards etching gas which is suited for LSI、TFT or other manufacturing of semiconductor devices application.

## [0002]

## [Prior Art And Problems To Be Solved By The Invention]

With thin film device manufacture process, optical device production process and superhard material production process which designate semiconductor industry as center, various thin film, thick film, powder, whisker is produced making use of CVD method, sputtering method, sol-gel method, vapor deposition method.

これらを製造する際には膜、ウイスカや粉体を堆積させるべき目的物上以外の反応器内壁、目的物を担持する治具等にも堆積物が生成する。

不要な堆積物が生成するとパーティクル発生の原因となるため良質な膜、粒子、ウイスカを製造することが困難になるため随時除去しなければならない。

また、半導体や TFT 等において回路を構成する各種の薄膜材料に回路パターンを形成するために薄膜材料を部分的に取り除くガスエッチングを行う必要があり、さらに、CVM(ケミカルヴェーパーマシーニング)においては Si インゴット等をガスエッチングにより切断する必要がある。

【0003】

現在、回路形成のためのエッチング及び CVD 装置等の薄膜形成装置のクリーニングには、 $CF_4$ 、 $C_2F_6$ 、 $CHF_3$ 、 $SF_6$ 、 $NF_3$  などのガスが使用されているが、これらは地球温暖化係数が高いことが問題となっている。

また、これらは比較的安定なガスであるため、エッチャントとして有用な  $CF_3$ ・ラジカルや  $F$ ・ラジカル等を発生させるためには高いエネルギーが必要であり、電力消費量が大きいこと、大量の未反応排ガス処理が困難であるなどの問題がある。

【0004】

【課題を解決するための具体的手段】本発明者らは、鋭意検討の結果、 $CF_3OOCF_3$ (以下、BTMP と略記する)からなるガスがエッチング能力に優れることを見だし本発明に至ったものである。

【0005】

すなわち、本発明は、基板の上に堆積した膜の所定の部分を除去するための、 $CF_3OOCF_3$  からなるガスを含有したエッチングガスで、さらに、 $CF_3OOCF_3$  からなるガスと水素または水素含有化合物ガスとを含有したエッチングガスを提供するものである。

【0006】

以下、本発明を詳細に説明するが、本発明のエッチングガスは、シリコンウエハ、金属板、硝子、単結晶、多結晶などの基板上に堆積した、B、P、W、Si、Ti、V、Nb、Ta、Se、Te、Mo、Re、Os、Ir、Sb、Ge、Au、Ag、As、Cr 及びその化合物、具体的には酸化物、窒化物、炭化物及びこれらの合金用のエッチングガスとして使用でき

When producing these, deposit forms even in film, whisker and jig etc which bears reactor inside wall, object compound other than on object compound which should accumulate powder.

When unnecessary deposit forms, because it becomes cause of particle generation, because good quality film, particle, whisker is produced becomes difficult, you must remove on occasion.

In addition, it is necessary to do gas etching which thin film material partially is removed in order to form circuit pattern in various thin film material which form the circuit in semiconductor and TFT etc, furthermore, regarding CVM (chemical vapor machining) to cut off Si ingot etc with gas etching it is necessary.

【0003】

Presently,  $CF_4$ 、 $C_2F_6$ 、 $CHF_3$ 、 $SF_6$ 、 $NF_3$  or other gas is used for etching for circuit forming and cleaning of CVD equipment or other thin film forming apparatus, but these global warming potential are high, it has become problem.

In addition, as for these because stability it is a gas relatively, in order to generate useful  $CF_3^*$  radical and  $F^*$  radical etc as etchant, the high energy being necessary, electric power consumption is large, there is a or other problem where unreacted exhaust gas treatment of large scale is difficult.

【0004】

{Concrete means in order to solve problem} these inventors, result of diligent investigation, gas which consists of the  $CF_3OOCF_3$  (Below, BTMP you briefly describe.) is superior in etching capacity, it is something which discovers and reaches to this invention.

【0005】

namely, this invention, with etching gas which contains gas which consists of  $CF_3OOCF_3$  in order to remove predetermined portion of film which is accumulated on substrate, furthermore, is something which offers the etching gas which contains gas and hydrogen or hydrogen-containing compound gas which consist of  $CF_3OOCF_3$ .

【0006】

Below, this invention is explained in detail, but it accumulated etching gas of this invention, on silicon wafer, metal sheet, glass, single crystal, polycrystalline or other group board, B, P, W, Si, Ti, V, Nb, Ta, Se, Te, Mo, Re, Os, Ir, Sb, Ge, Au, Ag, As, Cr and its compound, concretely you can use as etching gas for oxide, nitride, carbide and these alloy.

る。

【0007】

本発明のエッチングガスは、従来汎用されていた  $\text{CF}_4$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$ 、 $\text{SF}_6$ 、 $\text{NF}_3$  などと比較するとエッチング精度に優れている。

さらに、加温した Si を除害薬剤としたような乾式除害装置で容易に分解可能であり、環境負荷が少ないという優れた特徴を有する。

また、分子内に含有する酸素の効果から炭素系化合物の堆積が起こらず、長寿命の F ラジカルを供給することが可能であるという優れた特徴を有する。

【0008】

本発明のガスを用いたエッチング方法は、プラズマエッチング、反応性プラズマエッチング、マイクロ波エッチングなどの各種ドライエッチング条件下で実施可能であり、これらのエッチングガスと He、 $\text{N}_2$ 、Ar などの不活性ガスあるいは HI、HBr、HCl、CO、NO、 $\text{O}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$  などのガスと適切な割合で混合して使用しても良い。

特に、エッチングガスとして使用する場合は、等方的なエッチングを促進する F ラジカル量を低減するために、本発明において使用する上述の BTMP ガスに対して水素や  $\text{CH}_4$ 、 $\text{NH}_3$ 、HI、HBr、HCl などの水素含有化合物ガスを、流量比で 0.01 倍以上 5 倍量以下の流量で混合して使用することが特に望ましい。

5 倍量より多く水素含有化合物ガスを混合するとエッチングに有効な F ラジカル量が著しく低下するため好ましくなく、0.01 倍量未満では混合しても効果が認められない。

使用する場合の圧力は、異方性エッチングを行うために、ガス圧力は、5 Torr 以下の圧力で行うことが好ましいが、0.01 Torr 以下の圧力ではエッチング速度が遅くなるために好ましくない。

使用するガス流量は、エッチング装置の反応器容量、ウエハサイズにもよるが、10SCCM~1000SCCM の間の流量でエッチングすることが好ましい。

また、エッチングする温度は、400 deg C 以下が好ましい、400 deg C 以上では等方的にエッチングが進行する傾向が有り必要とする加工精度が得られないこと、また、レジストがエッチングされるために好ましくない。

【0007】

etching gas of this invention when it compares with  $\text{CF}_4$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$ 、 $\text{SF}_6$ 、 $\text{NF}_3$  etc which, is widely used until recently is superior in etching precision.

Furthermore, it possesses feature where with degradable, environmental burden is little easily with kind of dry type scrubbing equipment which designates Si which is heated as removal damage chemical is superior.

In addition, accumulation of carbonaceous compound does not happen from effect of oxygen which is contained in intramolecular, Fradical of long life issupplied is possible and it possesses feature which issuperior.

【0008】

Under plasma etching、reactivity plasma etching、microwave etching or other various dry etching condition with practical, mixing at these etching gas and He、 $\text{N}_2$ 、Ar or other inert gas or HI、HBr、HCl、CO、NO、 $\text{O}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$  or other gas and appropriate ratio, it is good using the etching method which uses gas of this invention.

Especially, case you use as etching gas, in order to decrease Fradical quantity which promotes isotropic etching, regarding to this invention, hydrogen and  $\text{CH}_4$ 、 $\text{NH}_3$ 、HI、HBr、HCl or other hydrogen-containing compound gas, with flow ratio 0.01 -fold amount above 5 -fold amount mixing with flow below vis-a-vis above-mentioned BTMP gas which you use,uses especially is desirable.

When hydrogen-containing compound gas is mixed more than 5 -fold amount, because effective Fradical quantitydecreases considerably in etching, it is not desirable, 0.01 -fold amount at under mixing, it cannot recognize effect.

pressure when you use, in order to do anisotropic etching, does gas pressure, with pressure of 5 Torr or less, it is desirable, but with pressure of 0.01 Torr or less it is not desirable because etching rate becomes slow.

gas flow which you use, it depends on also reactor capacity、wafer size of etching equipment, but etching it does with flow between 10 SCCM~1000 SCCM, it is desirable.

In addition, as for temperature which etching is done, 400 deg C or less is desirable, with 400 deg C or greater there is a tendency which etching advances to isotropic and fabrication precision which is needed is not acquired, in addition, resist is not desirable because etching it is done.

【0009】

## 【実施例】

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、かかる実施例に制限されるものではない。

【0010】

実施例 1~12、比較例 1~4

実施例 1~12、比較例 1~4 は、本発明のガスをコンタクトホール加工に適用し、層間絶縁膜(SiO<sub>2</sub>)をエッチングした例である。

本実施例において使用したサンプルは、図 1(a)に示すように単結晶シリコンウエハ 1 上に SiO<sub>2</sub> 層間絶縁膜 2 が形成され、さらに該 SiO<sub>2</sub> のエッチングマスクとして開口部を設けたレジスト・マスク 3 を形成したものである。

【0011】

上記ウエハを 13.56MHz の高周波電力を供給する電源を備えたエッチング装置内に設置し、レジスト開口部周辺の加工形状、SiO<sub>2</sub> エッチング速度の対レジスト比(対レジスト選択比)の測定を実施した。

一例として、下記の条件で SiO<sub>2</sub> のエッチングを行った。

これらの結果を表 1 に示した。

(条件)	
(condition)	
反応ガス流量	: 50SCCM
reactive gas flow	: 50 SCCM
ガス圧	: 0. 2Torr
gas pressure	: 0.2 Torr
RFパワー密度	: 2. 2W/cm <sup>2</sup>
RF power density	: 2.2 W/cm <sup>2</sup>

【0012】

【表 1】

[0009]

[Working Example(s)]

this invention is explained in detail below, with Working Example, but it is not something which is restricted to this Working Example.

[0010]

Working Example 1~12、Comparative Example 1~4

Working Example 1~12、Comparative Example 1~4 applies gas of this invention to contact hole fabrication, it is an example which interlayer insulation film (SiO<sub>2</sub>) etching is done.

It is something which formed resist mask 3 where as for sample which is used in this working example, as shown in Figure 1 (a), SiO<sub>2</sub> interlayer insulation film 2 is formed on single crystal silicon wafer 1, provides opening furthermore as etching mask of said SiO<sub>2</sub>.

[0011]

Above-mentioned wafer was installed inside etching equipment which has the power supply which supplies high frequency electric power of 13.56 MHz, measurement of the anti-resist ratio (Anti-resist selectivity) of fabricated shape, SiO<sub>2</sub> etching rate of resist opening periphery was executed.

As one example, etching of SiO<sub>2</sub> was done with below-mentioned condition.

These results were shown in Table 1.

[0012]

[Table 1]

	ガス流量比	エッチングレート(A/min)	対レジスト選択比	CDロス
実施例 1	BTMP/H <sub>2</sub> = 5 : 1	935	6	○
実施例 2	BTMP/H <sub>2</sub> = 5 : 0.2	1035	6	○
実施例 3	BTMP/H <sub>2</sub> = 1 : 0.01	1141	4	○
実施例 4	BTMP/H <sub>2</sub> = 5 : 0.005	1054	3	○
実施例 5	BTMP/H <sub>2</sub> = 1 : 0	1124	2.8	○
実施例 6	BTMP/H <sub>2</sub> = 1 : 2	749	8	○
実施例 7	BTMP/H <sub>2</sub> = 1 : 4	697	8	○
比較例 1	BTMP/H <sub>2</sub> = 1 : 6	108	測定不能	削れず
比較例 2	BTMP/H <sub>2</sub> = 1 : 7	15	測定不能	削れず
実施例 8	BTMP/CH <sub>4</sub> = 5 : 1	635	7	○
実施例 9	BTMP/NH <sub>3</sub> = 5 : 1	698	6	○
実施例 10	BTMP/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> = 5 : 1	617	8	○
実施例 11	BTMP/HI = 5 : 1	816	5.5	○
実施例 12	BTMP/HBr = 5 : 1	856	4.9	○
比較例 3	CF <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> = 5 : 1	240	1.5	△
比較例 4	CF <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> = 1 : 0	368	1.0	△

## 【0013】

このように本発明のエッチングガスを用いることにより高速なエッチングレートが得られ、かつレジストに対しても高い選択性が得られる。

また、レジストに対しては肩落ちがないエッチング特性を持つことが精度の良い配線孔を形成するための加工には好ましいが、本発明のガスを用いることにより肩落ちのない加工形状が得られた(図 1(b)に示す)。

なお、表 1 中の CD ロスの○印は肩落ちがないことを示し、△印は肩落ちが認められることを示す。

## [0013]

This way high speed etching rate is acquired by using etching gas of this invention, at the same time vis-a-vis resist high selectivity is acquired.

In addition, it has etching characteristic which does not have shoulder drop vis-a-vis resist it is desirable in processing in order precision to form good metallization hole, but fabricated shape which does not have shoulder drop by using gas of this invention acquired (It shows in Figure 1 (b) ).

Furthermore, 0 symbol of CD loss in Table 1 is not a shoulder drop, it shows, \*mark is recognized shoulder drop, it shows.

【0014】

## 【発明の効果】

本発明のエッチングガスを用いることにより、地球温暖化の問題が無く、加工形状に優れかつ高速で良好なエッチングを行うことができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図1】

(a)は、実施例 1~12、比較例 1~4 で用いたエッチング用サンプルの断面模式図を示し、(b)は、エッチング後の断面模式図を示す。

## 【符号の説明】

1

シリコンウエハ

2

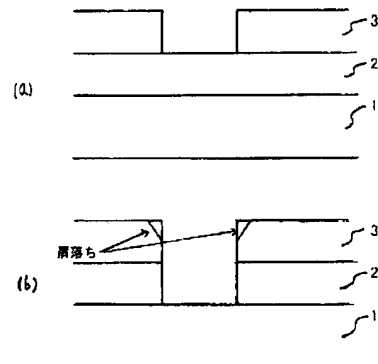
SiO<sub>2</sub> 層間絶縁膜

3

レジスト・マスク

## Drawings

## 【図1】



【0014】

## [Effects of the Invention]

There is not a problem of global warming by using etching gas of this invention, in fabricated shape does satisfactory etching with being superior and the high speed it is possible .

## [Brief Explanation of the Drawing(s)]

## [Figure 1]

(a ) shows cross section schematic diagram of sample for etching which is used with Working Example 1~12、Comparative Example 1~4, (b ) shows cross section schematic diagram after etching.

## [Explanation of Symbols in Drawings]

1

silicon wafer

2

Insulator film between SiO<sub>2</sub> layers

3

resist mask

## [Figure 1]